

SYNTHESE D'ARYL-3 CYCLOHEXANEDIONES PAR PHOTOLYSE DES  
ARENESULFONYLOXY-2 CYCLOHEXENE-2 ONES

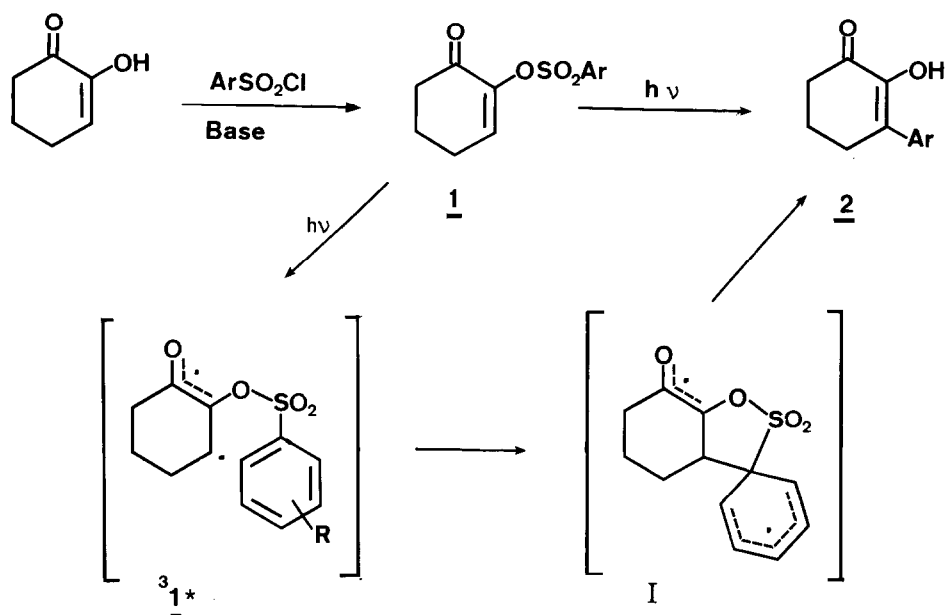
*Anne-Lise Poquet, Alexandre Feigenbaum et Jean-Pierre Pete*  
*Laboratoire de Photochimie, Unité Associée au CNRS UA n° 459,*  
*Université de Reims, 51062 Reims Cédex*

**Abstract :** Photolysis of 2-arenesulfonyloxy 2-cyclohexenones **1** is shown to be an efficient way of arylation of 1,2-cyclohexanediones. The reaction, compatible with numerous functional groups on the aromatic ring, allows also heteroarylation.

L'arylation en  $\alpha$  du carbonyle de cyclanones peut permettre d'accéder au squelette de nombreux produits naturels tels que les polyhydroxybiphényles (**1**). Peu de méthodes sont accessibles pour cette arylation (**2**) et les rendements obtenus ne sont pas très satisfaisants (**3**). Récemment, nous avons montré que la photolyse des arylsulfonyloxy-2 cyclohexène-2 ones peut conduire aux aryl-3 cyclohexanediones-1,2 (**4**). La réaction, qui implique l'énone dans un état excité triplet, fait intervenir une substitution radicalaire intramoléculaire de type ipso du groupe arènesulfonyle (équation 1).

La facilité d'accès aux produits de départ à partir de la cyclohexanedione et le rendement élevé de la désulfonation nous ont conduits à examiner la chimiosélectivité de la réaction et la possibilité de l'appliquer à des systèmes hétérocycliques aromatiques. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Dans les cyclisations de radicaux hexène-5 yles pour former des radicaux cyclopentyl-méthyles, l'encombrement joue un rôle important. La substitution de la liaison éthylénique sur le carbone-5 de la chaîne hexényle défavorise la formation du cycle à cinq au profit du cycle à six et cet effet est encore renforcé lorsque le site radicalaire est lui-même trisubstitué (**5**). La photolyse des arènesulfonyloxy-2 cyclohexène-2 ones ne conduit pas à des produits issus de la formation initiale d'un cycle à six, mais à l'intermédiaire **I** (**4**, **6**). Nous avons montré que la substitution totale de



la liaison éthylénique de la cyclohexénone oriente la réaction vers une fragmentation plutôt que vers une cyclisation (4). Nous avons voulu savoir si l'encombrement du noyau aryle en dehors du site de cyclisation avait un effet sur la réaction, et avons irradié le dérivé du mésitylène 1a. Celui-ci conduit au composé 2a attendu après une substitution de type ipso et l'efficacité de la réaction semble peu affectée par l'encombrement (tableau 1).

La substitution du noyau aryle par des groupes électrodonneurs ou électroaccepteurs modifie peu le cours de la réaction et des rendements élevés en produits cyclisés 2 sont obtenus dans tous les cas (Tableau 1). On note cependant que la réaction est plus sélective lorsque le noyau phényle du groupe arènesulfonyle est enrichi en électrons et que la fixation d'un groupe électroattracteur nitro sur ce noyau ralentit la formation du produit. On ne constate toutefois pas d'effet marqué de polarité sur la réaction, ce qui est en accord avec la nature radicalaire de la cyclisation initiale.

Les résultats obtenus à partir des dérivés halogénés 1b et 1c sont intéressants dans la mesure où la réaction d'arylation de composés carbonylés par un processus de  $S_{RN}1$  n'est pas applicable à des dérivés dihalogénés (8) et ne pourrait donc conduire à 2b ou 2c. L'absence de photodéhalogénéation n'est pas inattendue dans nos conditions opératoires puisque les irradiations sont conduites à 365 nm, à une longueur d'onde où la totalité de la lumière est absorbée par le chromophore énone. En outre, le transfert d'énergie de l'énone excitée dans son état triplet vers le groupe arènesulfonyle

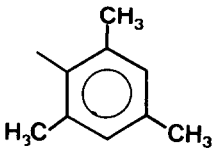
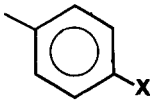
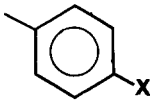
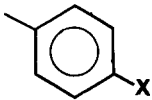
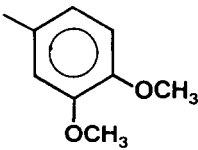
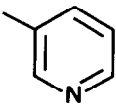
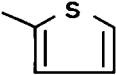
Ar	Durée d'irradiation (a) (taux de conversion,%)	Rendement en <u>2</u> (%) (en produit isolé)
<b>1a</b> 	<b>13h (100)</b>	<b>33</b>
<b>1b</b>  <b>X = Cl</b>	<b>12 h (100)</b>	<b>54</b>
<b>1c</b>  <b>X = Br</b>	<b>12 h (100)</b>	<b>85</b>
<b>1d</b>  <b>X = NO<sub>2</sub></b>	<b>30h (100)</b>	<b>52</b>
<b>1e</b> 	<b>14 h (100)</b>	<b>90</b>
<b>1f</b> 	<b>22h (100)</b>	<b>67</b>
<b>1g</b> 	<b>56h (63 )</b>	<b>57</b>

Tableau 1 (7)

a) Toutes les irradiations ont été réalisées à 365 nm en solution  $10^{-2}$  M dans un mélange acétonitrile-méthanol (1:9).

de 1b et 1c est endothermique et donc peu favorable (9).

La formation de 2d avec un rendement élevé, à partir du dérivé nitré correspondant, est plus surprenante car l'état excité triplet du groupe p-nitrophényle ( $E_T = 250$  KJ/Mole) (9) devrait permettre un transfert d'énergie efficace. La sélectivité de la substitution ipso observée montre que la relaxation du triplet de l'énone par torsion autour de la liaison éthylénique suivie de la cyclisation radicalaire est plus efficace que le transfert d'énergie intramoléculaire.

Le remplacement du groupe arènesulfonyl par un groupe hétéroarènesulfonyl dans 1f et 1g permet d'accéder par un processus analogue aux cyclohexanediones-1,2 substituées en  $\alpha$  par un groupe pyridyl-3 ou thiényl-2 respectivement. Là encore, les rendements satisfaisants obtenus montrent tout l'intérêt de cette voie photochimique d'accès aux aryl-3 cyclohexanediones-1,2.

### Références et notes

- 1) T.K. Devon et A.I. Scott, Handbook of naturally occurring compounds, Volume 1, Acetogenins, Shikimates and Carbohydrates, Academic Press, New York 1975.
- 2) a) R. Saito, T. Izumi et A. Kasahara, Bull. Soc. Chim. Japan, 1973, 46, 1776  
 b) R.F. Heck, Organometal. Chem. Synth., 1972, 1, 455  
 c) L.F. Kelly, A.S. Narula et A.J. Birch, Tetrahedron, 1982, 38, 1813  
 d) R. Beugelmans et H. Ginsburg, Heterocycles, 1985, 23, 1197  
 e) J.F. Bunnett, Acc. Chem. Res., 1978, 11, 413  
 f) D.H.R. Barton, B. Charpiot et W.B. Motherwell, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3365  
 g) M. Kosugi, I. Hagiwara, T. Sumiya et T. Migita, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, p.344.
- 3) K. Tomari, K. Machiya, I. Ichimoto et H. Ueda, Agric. Biol. Chem., 1980, 44, 2135.
- 4) A. Feigenbaum, J.P. Pete et D. Scholler, J. Org. Chem., 1984, 49, 2355.
- 5) a) A.L.J. Beckwith et C.H. Schiesser, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 373  
 b) K.U. Ingold, D. Griller, Acc. Chem. Res., 1980, 13, 317.
- 6) W.N. Speckamp et J.J. Köhler, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1978, p. 166.
- 7) a) Les composés 1a-g ont été obtenus avec des rendements satisfaisants en adaptant la méthode décrite dans la référence (4)  
 b) Tous les composés ont été caractérisés par spectroscopie et leur composition centésimale est compatible avec leur formule brute.
- 8) a) J.F. Bunnet, P. Singh, J. Org. Chem., 1981, 46, 5022  
 b) R.A. Alonso, R.A. Rossi, J. Org. Chem., 1980, 45, 4760.
- 9) S.L. Murov, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, New York, 1973.

(Received in France 2 May 1986)